

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE NITRATOS EN SUELOS MEDIANTE ELECTRODO ESPECIFICO

P. E. Daniel y Liliana Marbán de Ravera (1)

Recibido: 22/6/82

Aceptado: 15/7/82

RESUMEN

Se puso a punto una técnica de extracción y medición de nitratos en suelos por medio potenciométrico utilizando un electrodo específico para iones nitrato. Se elaboró una solución extractora, que permite la determinación de nitratos, libre de interferencias por cloruros. Se compararon los valores obtenidos por el método potenciométrico con el método clásico del ácido fenoldisulfónico, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0,975.

DETERMINATION OF SOIL NITRATE BY MEANS OF THE ION-SELECTIVE ELECTRODE

SUMMARY

A modified extractant for the potentiometric determination of nitrate in soils, using a specific nitrate in soils, using a specific nitrate ion electrode, was developed. Interference of chlorides was overcome by using a modified extracting solution. A comparison of the data obtained by this method with those of the classic phenoldisulfonic acid method was made finding a correlation coefficient of 0,975.

INTRODUCCION

El objetivo del presente trabajo fue encontrar una técnica que permitiera la determinación del contenido de nitratos en muestras de suelo, en forma rápida, precisa y económica. Los diversos métodos colorimétricos

que usualmente se emplean para tal fin (Clarke *et al.*, 1965; Jackson, 1964; West *et al.*, 1960), tienen en común el inconveniente de ser relativamente lentos y costosos, además de ser susceptibles a interferencias de otros iones o de materia orgánica disuelta que se hallan normalmente presentes en extractos de suelos. El método potenciométrico, em-

(1) CONICET, Laboratorio de Química Geológica y Edafológica (LAQUIGE), J. Ramírez de Velasco 847, (1414) Buenos Aires, Argentina.

pleando un electrodo específico para iones nitrato (Myers *et al.*, 1968; Mills, 1980; Orion), nos ofrece las ventajas de una determinación rápida, exacta y de relativamente bajo costo.

MATERIALES Y METODOS

Equipos utilizados

Para las determinaciones potenciométricas:

- Potenciómetro Orion 901 Ionalyzer.
- Electrodo específico de nitratos Orion 93-07.
- Electrodo de referencia de doble junta Orion 90-02.

Para las determinaciones colorimétricas: Espectrofotómetro Zeiss PMQ III con cubetas de vidrio de 1 cm.

Para las extracciones se utilizó un agitador rotativo, de aproximadamente 45 rpm.

Extracción de las muestras

Las muestras de suelo se extrajeron en húmedo, ya que se había comprobado que su secado previo influenciaba considerablemente sobre el contenido de nitratos (Barberis *et al.*, 1979). Se utilizó una relación suelo: solución extractora de 1: 5, (40 g de suelo húmedo en 200 ml de solución, siguiendo en líneas generales el método descrito por Jackson (Jackson, 1964), con algunas modificaciones en cuanto a la escala de trabajo. En los extractos obtenidos por esta técnica, se determinó el contenido de nitratos por el método colorimétrico del ácido fenoldisulfónico.

Para las determinaciones potenciométricas, se utilizó la misma relación suelo: solución extractora, tomando como base la solución de Jackson, compuesta por sulfato de cobre y sulfato de plata, pero variando las

relaciones de ambos reactivos. Además, se eliminaron los agregados de hidróxido de calcio, carbonato de magnesio y carbón activado durante la extracción, por no tener problemas de interferencia de materia orgánica. Se ensayaron también varios tiempos de extracción.

Aparte del ión nitrato, hay también una serie de otros iones que producen cambios en la respuesta del electrodo específico (Manual Orion), pero entre ellos se destacan los carbonatos y los cloruros como los únicos presentes en cantidades suficientes en extractos de suelos, como para interferir significativamente (Myers *et al.*, 1968). En suelos calcáreos, la presencia de carbonatos puede aumentar sensiblemente la lectura de nitratos, acompañado con un incremento de pH en el extracto. Esa interferencia se elimina fácilmente en el momento de la medición, llevando, en la alícuota a medir, el pH a 4,5 mediante ácido sulfúrico 0,5 N. Esta operación se recomienda hacerla con el uso de un potenciómetro.

Para determinar el alcance de la interferencia de los cloruros y la forma de eliminarla, se agregaron a las muestras de suelo, cantidades crecientes de cloruros (0, 50, 100, 200, 300 y 500 ppm Cl^-) y se extrajeron con soluciones que contenían distintas cantidades de sulfato de plata (0, 25, 50 y 100 ml de una solución 0,02 M de SO_4Ag_2 por litro de solución extractora, la que contenía, además, 100 ml de sulfato de cobre 0,1 M por litro).

Una vez obtenida la óptima composición para la solución extractora, se ensayaron distintos tiempos de extracción (15, 30, 45 y 60 minutos).

Procedimiento para la medición con electrodo específico

En la Figura 1 se puede apreciar la respuesta del electrodo, siendo la misma lineal a partir de 2 ppm de N-NO_3^- . Por debajo de este valor la respuesta no es lineal. Para medir niveles más bajos de nitratos se utiliza el

ajuste del cero del equipo con un blanco de solución extractora, obteniéndose así linealidad en todo el rango.

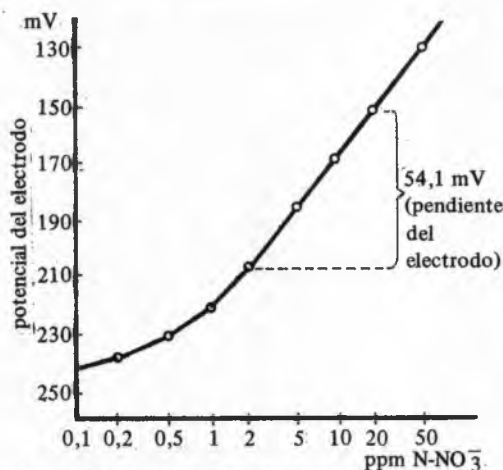


Figura 1: Respuesta del electrodo específico de nitratos.

Una vez obtenidos los extractos, se los dejó decantar durante aproximadamente 2 horas o hasta obtener sobrenadante traslúcido. (Se puede medir también en suspensiones sin decantar, pero la lectura, en estos casos, se torna errática e inestable). Se tomó mediante pipeta una alícuota de 25 ml y se colocó en un vaso ppdo. de 50 ml, agregando 0,5 ml de una solución de sulfato de amonio 2 M, para ajustar la fuerza iónica. Igual procedimiento se utilizó para las soluciones de calibrado.

La medición se efectuó, en todos los casos, agitando la solución durante la lectura, con un agitador magnético. El tiempo de respuesta del electrodo depende de la concentración de nitratos en la solución, siendo mayor para los tenores más bajos y no excediendo en ningún caso los 30 segundos.

Los resultados de los ensayos de interfe-

CUADRO 1: Interferencia de cloruros en función de distintas concentraciones de plata en solución extractora.

Muestra (Profund. cm)	Cl ⁻ en suelo (ppm)	ppm NO ₃ ⁻ encontrados			
		Sol. A	Sol. B	Sol. C	Sol. D
0 - 20	0	84,4	88,6	87,4	78,5
	50	80,3	86,0	87,2	74,4
	100	84,0	84,4	87,8	76,1
	200	83,2	85,8	87,4	75,3
	300	87,4	87,9	83,6	76,0
	500	90,6	92,7	88,5	74,1
20 - 40	0	22,7	21,8	23,7	19,8
	50	22,4	22,7	22,9	22,5
	100	22,4	21,5	23,3	20,9
	200	24,5	22,8	22,8	19,7
	300	24,3	25,8	23,0	20,0
	500	27,3	27,6	26,5	20,0
40 - 60	0	8,5	8,5	9,9	8,4
	50	8,4	8,0	9,0	7,8
	100	9,0	8,0	9,1	7,4
	200	10,2	8,2	8,8	7,5
	300	11,2	9,5	9,2	7,4
	500	13,0	12,2	11,0	7,0

Todos los valores son promedio de dos repeticiones.

Solución A : Sin sulfato de plata.

Solución B : 25 ml de SO₄ Ag₂ 0,02 M/1 solución extractora.

Solución C : 50 ml de SO₄ Ag₂ 0,02 M/1 solución extractora.

Solución D : 100 ml de SO₄ Ag₂ 0,02 M/1 solución extractora.

CUADRO 2: Influencia del tiempo de extracción.

Muestra (Profund. cm)	Tiempo extracción (minutos)	ppm NO_3^- (x, n-2)	C.V. (%)
0 - 20	15	92,19	0,0
	30	93,29	1,0
	45	92,56	0,4
	60	91,33	0,8
20 - 40	15	36,20	2,9
	30	37,42	0,9
	45	36,77	0,7
	60	36,18	0,3
40 - 60	15	21,55	17,9
	30	24,00	1,7
	45	23,07	3,0
	60	23,66	1,6

rencia de cloruros con respecto a distintas cantidades de plata presente en la solución extractora, se muestran en el Cuadro 1. Como se puede observar, la interferencia de los cloruros es porcentualmente mayor cuando es menor el contenido de nitratos. Aunque se llega a eliminar completamente la interferencia de cloruros con la mayor concentración de plata en la solución extractora, se nota una depresión de los valores debido probablemente a la interferencia de plata.

Se eligió la solución B como la más ade-

cuada para los análisis a efectuarse, teniendo en cuenta que es de relativamente bajo costo, y da seguridad de eliminación de interferencia debido a cloruros, hasta los 300 ppm.

En cuanto al tiempo de extracción, como puede verse en el Cuadro 2, no hay diferencias significativas entre los cuatro tiempos ensayados para los suelos correspondientes a la capa superficial. Contrariamente, en los horizontes mas profundos, con mayor cantidad de arcillas, se nota que el tiempo de minutos no es suficiente, a la par que el coefi-

CUADRO 3: Contenidos de nitratos en muestras de suelo medidos con el electrodo específico y por colorimetría (fenoldisulfónico).

Muestra N°	ppm NO_3^- electrodo	ppm NO_3^- fenoldisulfónico
1	32,3	31,5
2	15,6	16,0
3	50,5	48,0
4	27,5	19,7
5	77,3	62,1
6	41,8	41,3
7	20,3	20,2
8	8,1	8,7
9	48,1	50,8
10	14,7	14,0
11	15,7	9,2
12	9,6	7,2
13	35,6	34,0
14	55,5	55,9

ciente de variación aumenta considerablemente. Por eso se eligió una agitación de 30 minutos.

Con el propósito de evitar cambios en el contenido de nitratos en el extracto de suelo, por procesos microbiológicos, se agregó a la solución extractora, ácido bórico 1 M a razón de 10 ml/l de solución. Se comprobó la efectividad de este agregado, midiendo el mismo extracto a lo largo de 7 días y no observándose ningún cambio en los valores de los nitratos. Esto resulta ventajoso en casos de no poder hacer la medición inmediatamente después de la extracción, permitiendo la acumulación de un gran número de extractos para su posterior lectura.

Como resultado de los ensayos realizados, se preparó una solución extractora, para ser utilizada en análisis con electrodo específico, de la siguiente forma:

Solución A : Sulfato de cobre 0,1 M (25 g $\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /1).

Solución B : Sulfato de plata 0,02 M (6 g $\text{SO}_4 \text{Ag}_2$ /1).

Solución C : Ácido bórico 1 M (62 gramos BO_3H_3 /1).

Para preparar esta solución extractora, se mezclan: 1.000 ml de A con 250 ml de B y 100 ml de C y se lleva a 10 litros con agua destilada.

Se correlacionó el método descrito con el método colorimétrico del ácido fenoldisulfónico, presentándose los resultados en el Cuadro 3 y la Figura 2. El coeficiente de correlación fue de 0,975 para 14 muestras tomadas al azar.

Finalmente, se hizo una comparación de la cantidad de reactivos utilizados por cada uno de los dos métodos, que se expone en el Cuadro 4.

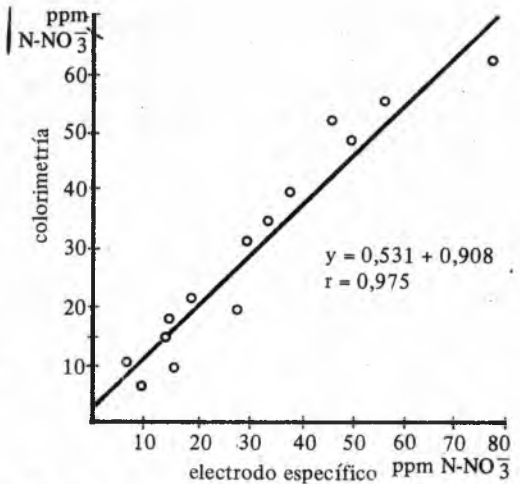


Figura 2: Correlación entre colorimetría y electrodo específico.

CUADRO 4: Cantidad de reactivos utilizados para la determinación de nitratos en 100 muestras de suelo, por ambos métodos.

Paso de análisis	Método colorimétrico	Método potenciométrico
Extracción	50 g $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50 g $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	12 g SO_4Ag_2	3 g SO_4Ag_2
	80 g $(\text{HO})_2\text{Ca}$	12,4 g BO_3H_3
	80 g CO_3Mg	
	80 g carbón activado	
Cuantificación	10 g Fenol	13,2 g $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$
	60 ml SO_4H_2 conc.	
	30 ml SO_4H_2 fumante	
	430 ml HONH_4	

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir que el método desarrollado se adapta muy bien como rutina, para la determinación de nitratos en suelos. Comparando el método del ácido fenoldisulfónico con el potenciométrico, se observa que:

- a) Este último es más rápido (la colorimetría implica filtrar los extractos y llevar a sequedad las alícuotas).
- b) Usa menos reactivos.
- c) Correlaciona muy bien con los resultados obtenidos con el método colorimétrico.

Es por ello que se recomienda el método potenciométrico para ser usado en el análisis de nitratos en suelos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Barberis, L. A.; D. Zourarakis y D. Sunde, 1979. Influencia de las técnicas de muestreo y acondicionamiento en la determinación del nivel de nitratos en suelos. Tercera Reunión Nacional de Fertilidad y Fertilizantes. Buenos Aires.
- 2) Clarke, A. L. and A. C. Jennings, 1965. Spectrophotometric estimation of nitrate in soil using chromotropic acid. *J. Agr. Food Chem.*, 13 (2): 174-176.
- 3) Jackson, M. L., 1964. Análisis químico de suelos. Ed. Omega, Barcelona, pp. 272-278.
- 4) Mills, H. A., 1980. Nitrogen specific ion electrodes for soil, plant and water analysis. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63 (4): 797-801.
- 5) Myers, R. J. K. and E. A. Paul, 1968. Nitrate ion electrode method for soil nitrate nitrogen determination. *Can. J. Soil Sci.*, 48: 369-391.
- 6) Orion Research. Instruction manual, nitrate ion electrode.
- 7) West, P. W. and G. L. Lyles, 1960. A new method for the determination of nitrates. *Anal. Chim. Acta* 23: 227-232.